

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Docket No. 245677US0X/ims



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Daniele BIANCHI, et al.

GAU: 1621

SERIAL NO: 10/716,460

EXAMINER:

FILED: November 20, 2003

FOR: INTEGRATED PROCESS FOR THE PREPARATION OF PHENOL FROM BENZENE WITH RECYCLING OF THE BY-PRODUCTS

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
ITALY	MI2002A 002522	November 28, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Roland E. Martin
Registration No. 48,082



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N. **MI2002 A 002522**

*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

15 DIC. 2003

Roma, li

IL DIRIGENTE


D.ssa Paola DI CINTIO

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione POLIMERI EUROPA S.p.A.Residenza BRINDISI - Via E. Fermi, 4codice 01768800748

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome CAVALIERE Giambattista e ALTRIcod. fiscale 07562850151denominazione studio di appartenenza ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZEvia F. Maritanon. 26città S. DONATO MILANESEcap 20097(prov) MIC. DOMICILIO ELETTIVO destinatario VEDI SOPRA

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) C07C

gruppo/sottogruppo

"PROCESSO INTEGRATO PER LA PREPARAZIONE DI FENOLO DA BENZENE CON
RICICLO DEI SOTTOPRODOTTI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐NO ☐

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) BIANCHI Daniele3) BUZZONI Roberto2) BORTOLO Rossella4) CESANA Alberto

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R1) NESSUNA

2)

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 38Doc. 2) 2 PROV n. tav. 01Doc. 3) 1 RISDoc. 4) 1 RISDoc. 5) 0 RISDoc. 6) 0 RISDoc. 7) 0

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

~~Atto di concessione~~ riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale Euro 291,80.- (Duecentonovantuno/80.-)

obbligatorio

COMPILATO IL 27/11/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

IL MANDATARIOCONTINUA SI/NO SIIng. Giambattista CAVALIEREDEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 002522

Reg. A.

L'anno

DUEMILADUE

il giorno

VENTOTTO

del mese di

NOVEMBRE

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto di n°

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE RUGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE RUGANTE

M. CORTONESI

FOGLIO AGGIUNTIVO n. **01** di totali **01**DOMANDA N. **MI2002A 002522**

REG. A

A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

<input type="checkbox"/>	Denominazione		<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	Residenza		<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione		<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	Residenza		<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione		<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	Residenza		<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione		<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	Residenza		<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	Denominazione		<input type="checkbox"/>
<input type="checkbox"/>	Residenza		<input type="checkbox"/>

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome	cognome nome
05 DALLORO Leonardo	
06 D'ALOISIO Rino	

F. PRIORITÀ

razionalità o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato sì/no	SCIOGLIMENTO RISERVE	
					Data	N° Protocollo

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

IL MANDATARIO Ing. Giambattista CAVALLIERE

REG. A

DATA DI DEPOSITO 28/11/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO 11/11/11

D. TITOLO

"PROCESSO INTEGRATO PER LA PREPARAZIONE DI FENOLO DA BENZENE CON RICICLO DEI SOTTOPRODOTTI"

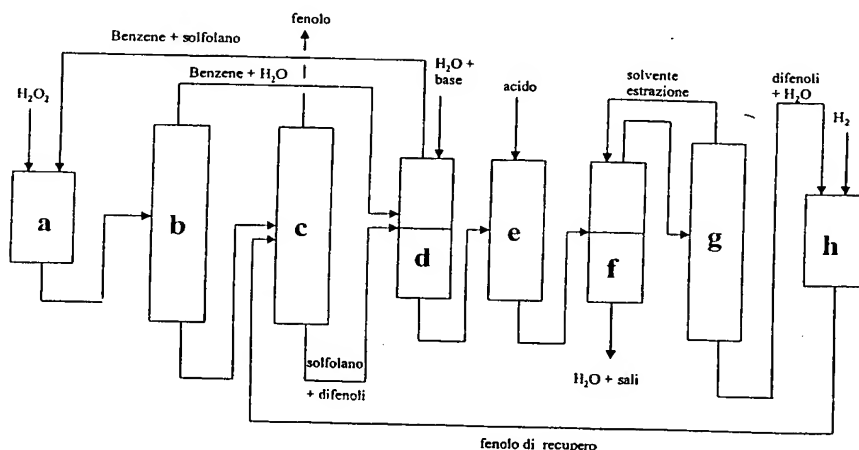
L. RIASSUNTO

5) il riciclo del fenolo ottenuto nella sezione (4) nella sezione di distillazione (2).



M. DISEGNO

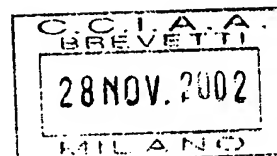
FIGURA 1



PROCESSO INTEGRATO PER LA PREPARAZIONE DI FENOLO DA
BENZENE CON RICICLO DEI SOTTOPRODOTTI.

POLIMERI EUROPA S.p.A.

Via Enrico Fermi, 4 - Brindisi



DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad un processo integrato per la sintesi di fenolo da benzene mediante ossidazione diretta di benzene con acqua ossigenata, in presenza di un catalizzatore zeolitico TS-1 e riciclo dei sottoprodotti.


Più in particolare si riferisce ad un processo per la preparazione di fenolo in cui i sottoprodotti della reazione vengono trasformati selettivamente in fenolo e riciclati nei flussi di processo.

Il fenolo è un intermedio industriale di grande importanza utilizzato, ad esempio, nella produzione di policarbonati o di altre resine fenoliche.

Attualmente, il fenolo, viene prodotto industrialmente a partire da cumene. Nella tecnica sono, comunque, noti vari processi per la preparazione di fenolo che prevedono l'ossidazione

diretta di benzene con acqua ossigenata, in presenza di sistemi catalitici adatti.

Questi procedimenti vengono generalmente condotti in un solvente organico capace di migliorare il contatto tra il substrato organico e l'acqua ossigenata come, ad esempio, metanolo, etanolo o alcol isopropilico. Adatti allo scopo sono anche i chetoni come acetone, metiletilchetone, oppure acido acetico o acetonitrile come descritto nei brevetti US 4.396.783, GB 2.116.974.



La domanda europea EP A 919531 descrive l'impiego di un solvente specifico come il solfolano per ottenere significativi miglioramenti di conversione e selettività di questi processi (EP A 919531). Alternativamente, miglioramenti di conversioni e selettività possono essere ottenuti anche mediante attivazione del catalizzatore con acqua ossigenata e ioni fluoro, come descritto nella domanda di brevetto europea EP A 958861.

I processi per la preparazione di fenolo mediante ossidazione diretta di benzene con acqua ossigenata sono generalmente condotti in un sistema di reazione bifasico (catalizzatore solido/fase organica), in presenza di sistemi catalitici adatti. La domanda Italiana MI 2001A 002410 descrive un

processo che opera in un sistema di reazione trifasico costituito da un catalizzatore solido/fase acquosa/fase organica (composto aromatico + solvente) che, rispetto al sistema bifasico, consente di aumentare la produttività del processo di ossidazione del benzene senza penalizzare la selettività.

431

Tuttavia, anche operando in un sistema trifasico non si raggiungono produttività elevate. Ciò è dovuto al fatto che il processo deve essere condotto a basse conversioni del benzene per limitare le reazioni di ossidazione consecutive del fenolo a sottoprodotti (catecolo e idrochinone). Ad esempio, la sopracitata domanda MI 2001 A 002410 riporta che con una conversione del benzene del 12,2% ed una selettività a fenolo del 90%, vengono co-prodotti, per ogni tonnellata di fenolo, 111 kg di idrochinone e catecolo (in miscela 55/45). Tali sottoprodotti sono in quantità tale da non poter essere assorbiti dal mercato e devono perciò essere smaltiti introducendo costi aggiuntivi al processo. Inoltre, sempre a causa della bassa produttività, è necessario separare e riciclare 20,1 kg di solventi (solfolano, benzene ed acqua) per ogni Kg di fenolo prodotto. L'elevato volume dei ricicli determina un sovradimensionamento della sezione di recovery dell'impianto industriale.

E' stato ora trovato che gli inconvenienti sopra citati possono essere ridotti se si opera secondo il processo della presente invenzione.

In pratica, il processo dell'invenzione prevede l'integrazione del processo di sintesi di fenolo con una sezione di idrodeossigenazione dei sottoprodotti, idrochinone e catecolo, che vengono trasformati selettivamente in fenolo e riciclati nei flussi di processo e la conduzione della sezione di sintesi del fenolo in particolari condizioni operative.


Operando secondo il processo dell'invenzione si ottengono i seguenti vantaggi:

- eliminazione della coproduzione di difenoli (la selettività finale a fenolo, dopo il recupero dei sottoprodotti, risulta pari al 99%);
- risparmio nei costi di smaltimento;
- aumento della produttività del processo, che può essere spinta fino a 159 g di fenolo/litro di miscela di reazione (come da esempio 8 del presente brevetto), con conseguente riduzione della quantità di solventi da riciclare (5,3 kg per kg di fenolo) e dei costi di investimento per l'impianto (relativi alla sezione di recovery);

In accordo con ciò, costituisce oggetto della



presente invenzione un processo per la preparazione di fenolo comprendente le seguenti fasi:

- 1) la preparazione in continuo di fenolo mediante ossidazione diretta di benzene con acqua ossigenata operando con un rapporto H_2O_2 /benzene compreso tra il 10 e il 70%, in un sistema di reazione trifasico comprendente una prima fase liquida costituita dal benzene e da un solvente organico, una seconda fase liquida costituita da acqua, una fase solida costituita da un catalizzatore attivato a base di titanio silicalite TS-1;
 - 2) la separazione del fenolo e del benzene non reagito dalla miscela di reazione della sezione di ossidazione (1), mediante distillazione frazionata;
 - 3) la separazione del solvente e dei sottoprodotti dalla miscela proveniente dalla coda della distillazione (2), mediante estrazione basica;
 - 4) la trasformazione in fenolo dei sottoprodotti ottenuti nella sezione (3) mediante idrodeossigenazione con idrogeno operando in continuo soluzione acquosa, a temperature comprese tra 250 e 500°C, a pressioni di 1-100 bar e in presenza di un catalizzatore a base di elementi del gruppo VIB o di loro miscele o del gruppo VIII della tavola periodica o di loro miscele.
- 

5) il riciclo del fenolo ottenuto nella sezione (4) nella sezione di distillazione (2).

L'integrazione fra il processo di ossidazione del benzene a fenolo e quello di idrodeossigenazione dei sottoprodotti a fenolo risulta particolarmente vantaggiosa anche perchè (come descritto nella domanda Italiana MI 2002A 001187) è possibile ottenere i difenoli, in uscita dalla sezione di recupero dei sottoprodotti, in forma di soluzione acquosa che può essere direttamente utilizzata nella sezione di idrodeossigenazione senza evaporazione del solvente.

Inoltre, l'integrazione dei due processi permette di operare con un intervallo di rapporto molare H_2O_2 /benzene più ampio rispetto al processo descritto nella Domanda di Brevetto Italiano MI 2001 A 002410 consentendo così di raggiungere alte conversioni di benzene e alta produttività.

In queste condizioni si ha una maggiore formazione di sottoprodotti che vengono comunque convertiti a fenolo nella sezione di idrodeossigenazione.

La preparazione di fenolo mediante ossidazione diretta di benzene (Figura 1, sezione a) viene realizzata in un reattore dove sono alimentati il

438

benzene, il solvente, l'acqua, il catalizzatore e l'acqua ossigenata; e da dove si ottiene una fase organica contenete il solvente, il benzene non reagito, l'acqua, il fenolo e i sottoprodotti (catecolo, idrochinone e peci fenoliche);

gzh

Il sistema di reazione trifasico viene raggiunto quando si opera con una quantità controllata di acqua tale da provocare lo smiscelamento della fase liquida e da impedire l'aggregazione del catalizzatore.

Convenientemente la reazione di ossidazione del benzene viene condotta con una concentrazione d'acqua compresa tra 5 e 50% in peso preferenzialmente si utilizzano concentrazioni comprese tra 15 e 40%.

Il solvente organico può essere scelto tra i solventi che vengono comunemente utilizzati nei processi di ossidazione descritti nell'arte nota come ad esempio, metanolo, etanolo, alcol isopropilico, acetone, metiletilchetone, acido acetico o acetonitrile.

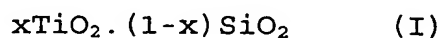
Particolarmente preferiti per gli scopi della presente invenzione sono i solventi appartenenti alla classe dei solfoni e, tra questi, preferito è il solfolano, come descritto nella domanda europea EP A 919531.

Il solvente viene impiegato in quantità comprese

tra 20 e 80% in peso rispetto alla miscela di reazione.

Preferibilmente si impiegano quantità comprese tra 40 e 70%.

I catalizzatori utilizzati nel reattore di ossidazione della presente invenzione vengono scelti tra quelli di formula generale (I):



dove: x è compreso tra 0,0001 e 0,04, preferibilmente tra 0,02 e 0,03.

Le suddette titanio silicaliti possono essere preparate secondo il metodo descritto nel brevetto US 4.410.501 dove vengono anche riportate le loro caratteristiche strutturali. Le titanio silicaliti possono inoltre essere sottoposte a trattamento di attivazione come descritto nel brevetto EP A 958861.

Possono essere utilizzate anche titanio silicaliti nelle quali parte del titanio è sostituito da altri metalli quali ad esempio boro, alluminio, ferro o gallio.

Queste titanio silicaliti sostituite ed i metodi per la loro preparazione sono descritti nelle domande di brevetto europeo N° 226.257, 226.258 e 266.825.

Il catalizzatore è utilizzato generalmente in quantità comprese tra il 2 ed il 60% in peso rispetto



Handwritten signature or initials.

al substrato aromatico.

Preferibilmente si impiegano quantità di catalizzatore comprese tra il 5 ed il 40% in peso rispetto al substrato aromatico.

L'acqua ossigenata viene aggiunta alla miscela di reazione in quantità comprese tra il 10 ed il 70% in moli rispetto al substrato aromatico, preferibilmente tra il 20 ed il 60% in moli.

Convenientemente si utilizzano soluzioni di acqua ossigenata ad una concentrazione compresa tra il 10 ed il 60% in peso, preferibilmente tra il 15 ed il 60% in peso.

Generalmente il benzene è impiegato in quantità comprese tra il 10 e 80% in peso rispetto alla miscela di reazione.

Preferibilmente si impiegano quantità di benzene comprese tra il 15 e 50% in peso rispetto alla miscela di reazione.

La reazione di ossidazione è condotta a temperature comprese tra 50° e 110°C, preferibilmente, tra 70° e 100°C.

Il tempo di reazione necessario per il completo utilizzo dell'acqua ossigenata sarà in funzione delle condizioni di reazione utilizzate.

Il procedimento di ossidazione descritto nella

g3d

presente invenzione può essere condotto in reattori di tipo semibatch (con alimentazione di acqua ossigenata) o di tipo CSTR (continuous stirred batch reactor) con alimentazione in continuo dell'acqua ossigenata e della miscela benzene/solvente.

Operando in un processo in continuo, la fase acquosa (in cui si ripartisce in modo selettivo il catalizzatore), viene mantenuta all'interno del reattore prelevando la fase organica in una zona di quiete non agitata in cui si fa avvenire lo smiscelamento. In tal modo si ottiene in uscita solo una fase contenente: un composto aromatico, un solvente, un composto idrossiaromatico e i sottoprodotti.

Operando nelle condizioni del processo dell'invenzione è anche possibile operare a 100°C ottenendo un incremento dell'attività del catalizzatore senza perdere in selettività, come succedeva operando in doppia fase.

La separazione e il recupero dei componenti leggeri della miscela di reazione proveniente dalla sezione di ossidazione viene realizzato mediante distillazione frazionata.

In una prima colonna (Figura 1, sezione b) vengono ottenuti di testa l'azeotropo benzene/acqua e

438

di coda una miscela di solvente, fenolo e sottoprodotti (catecoli, idrochinone, peci fenoliche). Tale miscela è inviata a una seconda colonna di distillazione (Figura 1, sezione c) dove si ottiene di testa il fenolo purificato e di coda una miscela di solvente e sottoprodotti.

gzh

I sottoprodotti (catecolo, idrochinone e peci fenoliche) vengono separati dal solvente di reazione (preferenzialmente il solfolano) mediante la procedura descritta nella domanda Italiana MI 2002A 001187, che comprende le seguenti fasi:

- una sezione di miscelazione e separazione (Figura 1, sezione d) alimentata con il flusso di fondo dell'unità di distillazione del fenolo (Figura 1, sezione c), costituito da solfolano e sottoprodotti, il flusso di benzene, proveniente dalla testa della sezione di distillazione del benzene (Figura 1, sezione b) e una soluzione acquosa basica. In uscita si ottengono una fase organica contenente solfolano, benzene e acqua (riciclata nella sezione a) e una fase acquosa, contenente i sali di catecolo, idrochinone e delle peci;
- una sezione di miscelazione (Figura 1, sezione e), per l'acidificazione della fase acquosa

proveniente dalla sezione (d) con un acido inorganico o CO_2 per sbloccare il catecolo, l'idrochinone e le peci dai loro sali;

- Una sezione di separazione (figura 1, sezione f) alimentata con il flusso proveniente dalla sezione (e) contenete acqua, sali, catecolo, idrochinone e peci, e con un solvente di estrazione (preferenzialmente metilisobutil-chetone);
- una sezione unità di distillazione (Figura 1, sezione g) per la separazione di testa del solvente di estrazione che viene riciclato nella sezione (f) e di coda di una soluzione acquosa di catecolo, idrochinone e peci.

I sottoprodotti ottenuti dalla sezione di recupero (Figura 1, sezione g) vengono quindi trasformati in fenolo mediante idrodeossigenazione con idrogeno (Figura 1, sezione h).

La reazione viene condotta in fase vapore alla temperatura di $250-500^\circ\text{C}$, preferibilmente $300-450^\circ\text{C}$, alla pressione di $1-100$ bar, preferibilmente tra $3-50$ bar, e alla velocità spaziale (WHSV = Weight Hourly Space Velocity, espressa in $\text{kg di benzendioli/h/kg di catalizzatore}$) di $0,1-10 \text{ h}^{-1}$, preferibilmente $0,5-5 \text{ h}^{-1}$.

In particolare l'alimentazione del reattore è



costituita da una soluzione di benzendioli in acqua alla concentrazione di 5-60% in peso, preferibilmente 10-40% in peso, e idrogeno con un rapporto molare rispetto ai benzendioli di 2-50, preferibilmente 5-30.

Il catalizzatore può essere selezionato tra quelli per idrodeossigenazione a base di elementi del gruppo VIB o del gruppo VIII della tavola periodica.

Quando il catalizzatore è a base di elementi del gruppo VIB può contenere, in qualità di promotori, gli elementi appartenenti al gruppo VIII e il fosforo. Gli elementi del gruppo VIB possono essere impiegati in miscela e, fra essi, il molibdeno e il tungsteno risultano preferiti. Fra i promotori del gruppo VIII risultano preferiti nichel, cobalto, ferro e rutenio, essi possono essere impiegati in miscela fra loro e con il fosforo.

Quando il catalizzatore è a base di elementi del gruppo VIII può contenere, in qualità di promotori, zinco, renio, selenio, stagno, germanio e piombo. Gli elementi del gruppo VIII possono essere impiegati in miscela e, fra essi, cobalto, palladio, nichel e platino risultano preferiti. Anche i promotori possono essere impiegati in miscela fra loro.

La fase attiva è preferibilmente depositata su

un supporto.

Supporti preferiti sono ossidi inorganici quali allumina, silice, biossido di titanio, alluminosilicati cristallini o amorfi, spinelli cristallini con formula generale $F^{2+}R_2^{3+}O_4$ (in cui F^{2+} può essere Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, ecc. e R^{3+} può essere Al, Fe, Cr, ecc.) o loro miscele.

Per i catalizzatori a base di un elemento del gruppo VIB, tale elemento è generalmente presente sul supporto in concentrazione compresa tra 1 e 50% in peso, preferibilmente tra 3-30% in peso. I promotori di questi catalizzatori sono generalmente presenti a concentrazioni comprese tra 0,1 e 100% atomico rispetto all'elemento del gruppo VIB, preferibilmente tra 1 e 50%. Senza voler porre alcuna limitazione alle possibili composizioni, ne' indicare delle preferenze, esempi di questi catalizzatori sono Mo, W, CoMo, NiMo, NiW, FeMo, RuMo, CoMoP, NiMoP, CoWMo, CoWMoP.

Prima dell'impiego in reazione questi catalizzatori possono essere sottoposti a trattamenti per modificarne le caratteristiche chimiche, per esempio la solforazione con H_2S , dimetilsolfuro, dimetildisolfuro, solfuro di carbonio o altro composto utile allo scopo.

GA

Per i catalizzatori a base di un elemento del gruppo VIII, tale elemento è generalmente presente sul supporto in concentrazione compresa tra 0,05 e 20% in peso, preferibilmente tra 0,1 e 10% in peso. I promotori di questi catalizzatori sono generalmente presenti a concentrazioni comprese tra 0,5 e 200% atomico rispetto all'elemento dell'VIII gruppo, preferibilmente tra 1 e 120%. Senza voler porre alcuna limitazione alle possibili composizioni, ne' indicare delle preferenze, esempi di questi catalizzatori sono Pt, Pd, Co, Ni, PtZn, PtRe, PtNi, PtSe, PtSn, PtGe, PtPb, PdPb, PdSn.

Con i catalizzatori e nelle condizioni operative più adatte è possibile mantenere in esercizio il reattore per tempi estesi a diverse centinaia di ore, con una conversione dei benzendioli del 100% e una selettività a fenolo >95%.

Prolungando l'esercizio del reattore la conversione tende a ridursi, mentre la selettività si mantiene sempre molto elevata. Per mantenere il grado di conversione desiderato la temperatura di reazione può essere progressivamente aumentata nell'ambito dell'intervallo di 250-500°C.

E' stato verificato che i catalizzatori utili ai fini dell'invenzione possono essere sottoposti senza

particolari problemi a rigenerazioni periodiche, secondo quanto noto nello stato dell'arte in modo, da ottenere il recupero dell'attività iniziale.

In particolare il processo nella sua globalità comprende le seguenti sezioni:

- a) unità di ossidazione, contenente il catalizzatore e alimentata con benzene, solfolano, acqua e acqua ossigenata;
- b) unità di distillazione per la separazione di testa dell'azeotropo acqua/benzene;
- c) unità di distillazione per la separazione di testa del fenolo;
- d) unità di miscelazione e separazione alimentata con il flusso di fondo dell'unità di distillazione (c), costituito da solfolano, difenoli e peci fenoliche, il flusso di benzene, proveniente dalla sezione (b) e una soluzione acquosa basica. In uscita si ottengono una fase organica contenente solfolano, benzene e acqua (riciclata nella sezione a) e una fase acquosa, contenente i sali dei difenoli e delle peci;
- e) unità di miscelazione per l'acidificazione della fase acquosa proveniente dalla sezione (d) con un acido inorganico o CO_2 per sbloccare i difenoli e le peci dai loro sali;
- f) unità di separazione alimentata con il flusso



gbl

proveniente dalla sezione (e) contenete acqua, sali, dienoli e peci, e con un solvente estraente (es. metilisobutilchetone);

g) unità di distillazione per la separazione di testa del solvente di estrazione che viene riciclato nella sezione (f);

h) unità di idrodeossigenazione contenete il catalizzatore, alimentata con il flusso di coda della sezione (g), costituito da difenoli, peci e acqua, e con idrogeno. Il flusso in uscita, contenete il fenolo di recupero e acqua viene riciclato nella sezione (c).

Lo schema semplificato del processo integrato è riportato nella Figura 1.

I seguenti esempi, che hanno l'unico scopo di descrivere in maggior dettaglio la presente invenzione, non devono in alcun modo essere interpretati come una limitazione agli scopi della stessa.

ESEMPIO 1

Attivazione del catalizzatore

In un pallone di vetro della capacità di 100 ml, munito di agitatore meccanico, di condensatore a ricaderè, di termometro e di termostato a circolazione ad olio, vengono caricati 3,0 g (1,43

g3

mmoli di Ti) di catalizzatore TS-1 (EniChem, Ti = 2,29 % in peso) e 0,11 g di NH_4HF_2 (titolo medio 92,5 %) in 35 ml di acqua, corrispondenti ad un rapporto molare $\text{F/Ti}=2,5$. La sospensione acquosa del catalizzatore, mantenuta sotto agitazione meccanica, viene riscaldata a 60°C . Successivamente si aggiungono 1,6 ml di H_2O_2 al 30 % in peso, pari ad un rapporto molare $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti} = 11$, e si mantiene la sospensione in agitazione a 60°C per 4 ore. Dopo raffreddamento, il solido viene separato dalle acque madri (pH 4,3) per filtrazione su setto poroso, poi lavato ripetutamente con acqua deionizzata ed infine con acetone. Il catalizzatore viene successivamente essiccato sotto vuoto a 40°C per 8 ore e poi sottoposto, con una velocità di riscaldamento di 50°C/h , a trattamento termico in aria a 550°C per 4 ore. Titolo del catalizzatore attivato = 1,49 % di Ti. Il titanio solubilizzato corrisponde al 35 % in peso.

gbl

ESEMPIO 2

Sistema trifasico in condizioni semibatch (esempio di confronto MI2001A 002410)

Un reattore in AISI 316 (volume = 600 ml) viene pressurizzato con azoto alla pressione di 5 atm. Vengono quindi caricati 100 g di benzene (1,28 moli),

180 g di solfolano, 43 g di acqua e 10 g di catalizzatore attivato come riportato nell'esempio 1 (pari a 3,1 mmoli di Ti). La frazione liquida della miscela di reazione è in questo caso trifasica. La temperatura del reattore viene portata a 100°C.

Successivamente vengono aggiunti, in un periodo di 1 ora, 21,75 g (192 mmoli di H₂O₂; H₂O₂/benzene = 0,15) di una soluzione acquosa di H₂O₂ al 30% p/p.

La miscela di reazione viene quindi raffreddata a 20°C e il catalizzatore viene separato per filtrazione su setto poroso.

Al termine della reazione si separano due fasi con la seguente composizione:

fase organica superiore (85% in peso):

benzene/solfolano/acqua 1/3/96 in peso

fase acquosa inferiore (15% in peso):

benzene/solfolano/acqua 61/38/1 in peso

La fase organica viene analizzata mediante HPLC evidenziando la formazione dei seguenti prodotti:

fenolo 13,3 g (141,1 mmol)

idrochinone 0,69 g (6,3 mmol)

pirocatechina 1,03 g (9,4 mmol)

La miscela di reazione è stata quindi evaporata a pressione ridotta ottenendo come residuo di caldaia solo tracce di peci polifenoliche.

Le prestazioni della reazione sono perciò le seguenti:

- conversione del benzene (C1) = 12,2% (in moli);
- conversione dell'H₂O₂ (C2) = 98% (in moli);
- selettività a fenolo (S1) = 90% (in moli);
- selettività sull'H₂O₂ (S2) = 75% (in moli);
- concentrazione fenolo nella miscela di reazione finale (fase organica) = 4,75% (in peso)

Operando in queste condizioni, durante la fase di recupero e purificazione dei prodotti di reazione sarà necessario evaporare 20,1 Kg di solvente (solfolano e benzene non reagito) per Kg di fenolo.

La co-produzione di sottoprodotti è pari a 52,0 kg idrochinone / kg fenolo e 78,0 kg catecolo / ton fenolo.

ESEMPIO 3

Un reattore in AISI 316 (volume = 600 ml) viene pressurizzato con azoto alla pressione di 5 atm. Vengono quindi caricati 100 g di benzene (1,28 moli), 296 g di solfolano, 169 g di acqua e 10 g di catalizzatore attivato come riportato nell'esempio 1 (pari a 3,1 mmoli di Ti). La frazione liquida della miscela di reazione è in questo caso trifasica. La temperatura del reattore viene portata a 100°C. Successivamente vengono aggiunti, in un periodo di 1



gpl

ora, 29,1 g (257 mmoli di H_2O_2 ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{benzene} = 0,2$) di una soluzione acquosa di H_2O_2 al 30% p/p.

La miscela di reazione viene quindi raffreddata a 20°C e il catalizzatore viene separato per filtrazione su setto poroso.

Al termine della reazione si separano due fasi con la seguente composizione:

fase organica superiore (42% in peso):

benzene/solfolano/acqua 56/40/4 in peso

fase acquosa inferiore (58% in peso):

benzene/solfolano/acqua 49/2/49 in peso

La fase organica viene analizzata mediante HPLC evidenziando la formazione dei seguenti prodotti:

fenolo 17,5 g (186,5 mmol)

idrochinone 1,23 g (11,14 mmol)

pirocatechina 1,84 g (16,72 mmol)

La miscela di reazione è stata quindi evaporata a pressione ridotta ottenendo come residuo di caldaia solo tracce di peci polifenoliche.

Le prestazioni della reazione sono perciò le seguenti:

- conversione del benzene (C1) = 16,7% (in moli);
- conversione dell' H_2O_2 (C2) = 92% (in moli);
- selettività a fenolo (S1) = 87% (in moli);
- selettività sull' H_2O_2 (S2) = 79% (in moli);

- concentrazione fenolo nella miscela di reazione finale (fase organica) = 7,28% (in peso)

Operando in queste condizioni, durante la fase di recupero e purificazione dei prodotti di reazione sarà necessario evaporare 12,7 Kg di solvente (solfolano e benzene non reagito) per Kg di fenolo.

La co-produzione di sottoprodotti è pari a 69,9 kg idrochinone / kg fenolo e 104,9 kg catecolo / ton fenolo.

AL termine della procedura di separazione dei prodotti di reazione, descritta nel brevetto MI 2002A 001187, tali sottoprodotti sono ottenuti in soluzione acquosa. Tale soluzione, contenete il catecolo (150 g/l) e l'idrochinone (100 g/l), viene quindi alimentata con un flusso pari a 0,14 ml/min in un reattore tubolare, realizzato in acciaio AISI 316, contenente 5 g di catalizzatore Angelhard ESCAT™ H-60 (Co/Mo/P), alla temperatura di 450 °C e alla pressione di 25 bar, unitamente a un flusso di idrogeno tale da mantenere un rapporto molare idrogeno/(catecolo + idrochinone) pari a 20,5.

Operando in queste condizioni, si ottiene una conversione del catecolo e dell'idrochinone pari al 100%, con produzione di 2,49 g (26,5 mmol)

corrispondente a una resa di trasformazione a fenolo pari al 97%.

La selettività globale del processo, calcolata come moli totali di fenolo prodotte/moli di benzene convertite x 100, risulta pari a 99%.

ESEMPIO 4

Si opera come descritto nell'esempio 3, aggiungendo 21,8 g (384 mmoli di H_2O_2 ; H_2O_2 /benzene = 0,3) di una soluzione acquosa di H_2O_2 al 60% p/p.

La fase organica viene analizzata mediante HPLC evidenziando la formazione dei seguenti prodotti:

fenolo	23,0 g (245,1 mmol)
idrochinone	2,70 g (24,51 mmol)
pirocatechina	4,04 g (36,77 mmol)

La miscela di reazione è stata quindi evaporata a pressione ridotta ottenendo come residuo di caldaia solo tracce di peci polifenoliche.

Le prestazioni della reazione sono perciò le seguenti:

- conversione del benzene (C1) = 23,89% (in moli);
- conversione dell' H_2O_2 (C2) = 98% (in moli);
- selettività a fenolo (S1) = 80% (in moli);
- selettività sull' H_2O_2 (S2) = 65% (in moli);
- concentrazione fenolo nella miscela di reazione finale (fase organica) = 9,85% (in peso)

In queste condizioni, durante la fase di recupero e purificazione dei prodotti di reazione sarà necessario evaporare 9,2 Kg di solvente (solfolano e benzene non reagito) per Kg di fenolo.

La co-produzione di sottoprodotti è pari a 117,0 kg idrochinone / kg fenolo e 175,5 kg catecolo / ton fenolo.

Operando come descritto nell'esempio 3, tali sottoprodotti vengono sottoposto a idrogenazione ottenendo una conversione del catecolo e dell'idrochinone pari al 100%, con produzione di 5,47 g (58,2 mmol) corrispondente a una resa di trasformazione a fenolo pari al 97%.

La selettività globale del processo, calcolata come moli totali di fenolo prodotte/moli di benzene convertite x 100, risulta pari a 99%.

ESEMPIO 5

Si opera come descritto nell'esempio 3, aggiungendo 29,1 g (513 mmoli di H_2O_2 ; H_2O_2 /benzene = 0,4) di una soluzione acquosa di H_2O_2 al 60% p/p.

La fase organica viene analizzata mediante HPLC evidenziando la formazione dei seguenti prodotti:

fenolo	27,4 g (291,63 mmol)
idrochinone	3,83 g (34,84 mmol)
pirocatechina	5,75 g (52,27 mmol)



438

La miscela di reazione è stata quindi evaporata a pressione ridotta ottenendo come residuo di caldaia solo tracce di peci polifenoliche.

Le prestazioni della reazione sono perciò le seguenti:

g/31

- conversione del benzene (C1) = 29,53% (in moli);
- conversione dell' H_2O_2 (C2) = 98% (in moli);
- selettività a fenolo (S1) = 77% (in moli);
- selettività sull' H_2O_2 (S2) = 58% (in moli);
- concentrazione fenolo nella miscela di reazione finale (fase organica) = 11,73% (in peso)

Operando in queste condizioni, durante la fase di recupero e purificazione dei prodotti di reazione sarà necessario evaporare 7,5 Kg di solvente (solfolano e benzene non reagito) per Kg di fenolo.

La co-produzione di sottoprodotti è pari a 139,8 kg idrochinone / kg fenolo e 209,7 kg catecolo / ton fenolo.

Operando come descritto nell'esempio 3, tali sottoprodotti vengono sottoposto a idrogenazione ottenendo una conversione del catecolo e dell'idrochinone pari al 100%, con produzione di 7,78 g (82,7 mmol) corrispondente a una resa di trasformazione a fenolo pari al 97%.

La selettività globale del processo, calcolata come moli totali di fenolo prodotte/moli di benzene convertite x 100, risulta pari a 99%.

ESEMPIO 6

Un reattore in AISI 316 (volume = 600 ml) viene pressurizzato con azoto alla pressione di 5 atm. Vengono quindi caricati 100 g di benzene (1,28 moli), 216 g di solfolano, 85 g di acqua e 10 g di catalizzatore attivato come riportato nell'esempio 1 (pari a 3,1 mmoli di Ti). La frazione liquida della miscela di reazione è in questo caso trifasica. La temperatura del reattore viene portata a 100°C.

Successivamente vengono aggiunti, in un periodo di 1 ora, 29,1 g (257 mmoli di H_2O_2 ; H_2O_2 /benzene = 0,2) di una soluzione acquosa di H_2O_2 al 30% p/p.

La miscela di reazione viene quindi raffreddata a 20°C e il catalizzatore viene separato per filtrazione su setto poroso.

Al termine della reazione si separano due fasi con la seguente composizione:

fase organica superiore (43% in peso):

benzene/solfolano/acqua 55/41/4 in peso

fase acquosa inferiore (57% in peso):

benzene/solfolano/acqua 49/2/49 in peso

La fase organica viene analizzata mediante HPLC

931

evidenziando la formazione dei seguenti prodotti:

fenolo 17,5 g (186,5 mmol)

idrochinone 1,33 g (12,11 mmol)

pirocatechina 2,00 g (18,17 mmol)

La miscela di reazione è stata quindi evaporata a pressione ridotta ottenendo come residuo di caldaia solo tracce di peci polifenoliche.

g31

Le prestazioni della reazione sono perciò le seguenti:

- conversione del benzene (C1) = 16,9% (in moli);
- conversione dell'H₂O₂ (C2) = 98% (in moli);
- selettività a fenolo (S1) = 86% (in moli);
- selettività sull'H₂O₂ (S2) = 74% (in moli);
- concentrazione fenolo nella miscela di reazione finale (fase organica) = 9,93% (in peso)

Operando in queste condizioni, durante la fase di recupero e purificazione dei prodotti di reazione sarà necessario evaporare 9,1 Kg di solvente (solfolano e benzene non reagito) per Kg di fenolo.

La co-produzione di sottoprodotti è pari a 76,2 kg idrochinone / kg fenolo e 114,3 kg catecolo / ton fenolo.

Operando come descritto nell'esempio 3, tali sottoprodotti vengono sottoposto a idrogenazione ottenendo una conversione del catecolo e

dell'idrochinone pari al 100%, con produzione di 2,70 g (28,8 mmol) corrispondente a una resa di trasformazione a fenolo pari al 97%.

La selettività globale del processo, calcolata come moli totali di fenolo prodotte/moli di benzene convertite x 100, risulta pari a 99%.

ESEMPIO 7

Si opera come descritto nell'esempio 6, aggiungendo 21,8 g (384 mmoli di H_2O_2 ; H_2O_2 /benzene = 0,3) di una soluzione acquosa di H_2O_2 al 60% p/p.

La fase organica viene analizzata mediante HPLC evidenziando la formazione dei seguenti prodotti:

fenolo	22,69 g (241,4 mmol)
idrochinone	2,65 g (24,14 mmol)
pirocatechina	3,98 g (36,20 mmol)

La miscela di reazione è stata quindi evaporata a pressione ridotta ottenendo come residuo di caldaia solo tracce di peci polifenoliche.

Le prestazioni della reazione sono perciò le seguenti:

- conversione del benzene (C1) = 23,5% (in moli);
- conversione dell' H_2O_2 (C2) = 98% (in moli);
- selettività a fenolo (S1) = 80% (in moli);
- selettività sull' H_2O_2 (S2) = 64% (in moli);
- concentrazione fenolo nella miscela di reazione



finale (fase organica) = 13,41% (in peso)

Operando in queste condizioni, durante la fase di recupero e purificazione dei prodotti di reazione sarà necessario evaporare 6,5 Kg di solvente (solfolano e benzene non reagito) per Kg di fenolo.

La co-produzione di sottoprodotti è pari a 117,0 kg idrochinone / kg fenolo e 175,5 kg catecolo / ton fenolo.

Operando come descritto nell'esempio 3, tali sottoprodotti vengono sottoposto a idrogenazione ottenendo una conversione del catecolo e dell'idrochinone pari al 100%, con produzione di 5,38 g (57,3 mmol) corrispondente a una resa di trasformazione a fenolo pari al 97%.

La selettività globale del processo, calcolata come moli totali di fenolo prodotte/moli di benzene convertite x 100, risulta pari a 99%.

ESEMPIO 8

Si opera come descritto nell'esempio 6, aggiungendo 29,1 g (513 mmoli di H_2O_2 ; H_2O_2 /benzene = 0,4) di una soluzione acquosa di H_2O_2 al 60% p/p.

La fase organica viene analizzata mediante HPLC evidenziando la formazione dei seguenti prodotti:

fenolo 26,9 g (286,6 mmol)

idrochinone 3,98 g (36,20 mmol)

pirocatechina 5,97 g (54,30 mmol)

La miscela di reazione è stata quindi evaporata a pressione ridotta ottenendo come residuo di caldaia solo tracce di peci polifenoliche.

Le prestazioni della reazione sono perciò le seguenti:

- conversione del benzene (C1) = 29,4% (in moli);
- conversione dell'H₂O₂ (C2) = 98% (in moli);
- selettività a fenolo (S1) = 76% (in moli);
- selettività sull'H₂O₂ (S2) = 57% (in moli);
- concentrazione fenolo nella miscela di reazione finale (fase organica) = 15,95% (in peso)

Operando in queste condizioni, durante la fase di recupero e purificazione dei prodotti di reazione sarà necessario evaporare 5,3 Kg di solvente (solfolano e benzene non reagito) per Kg di fenolo.

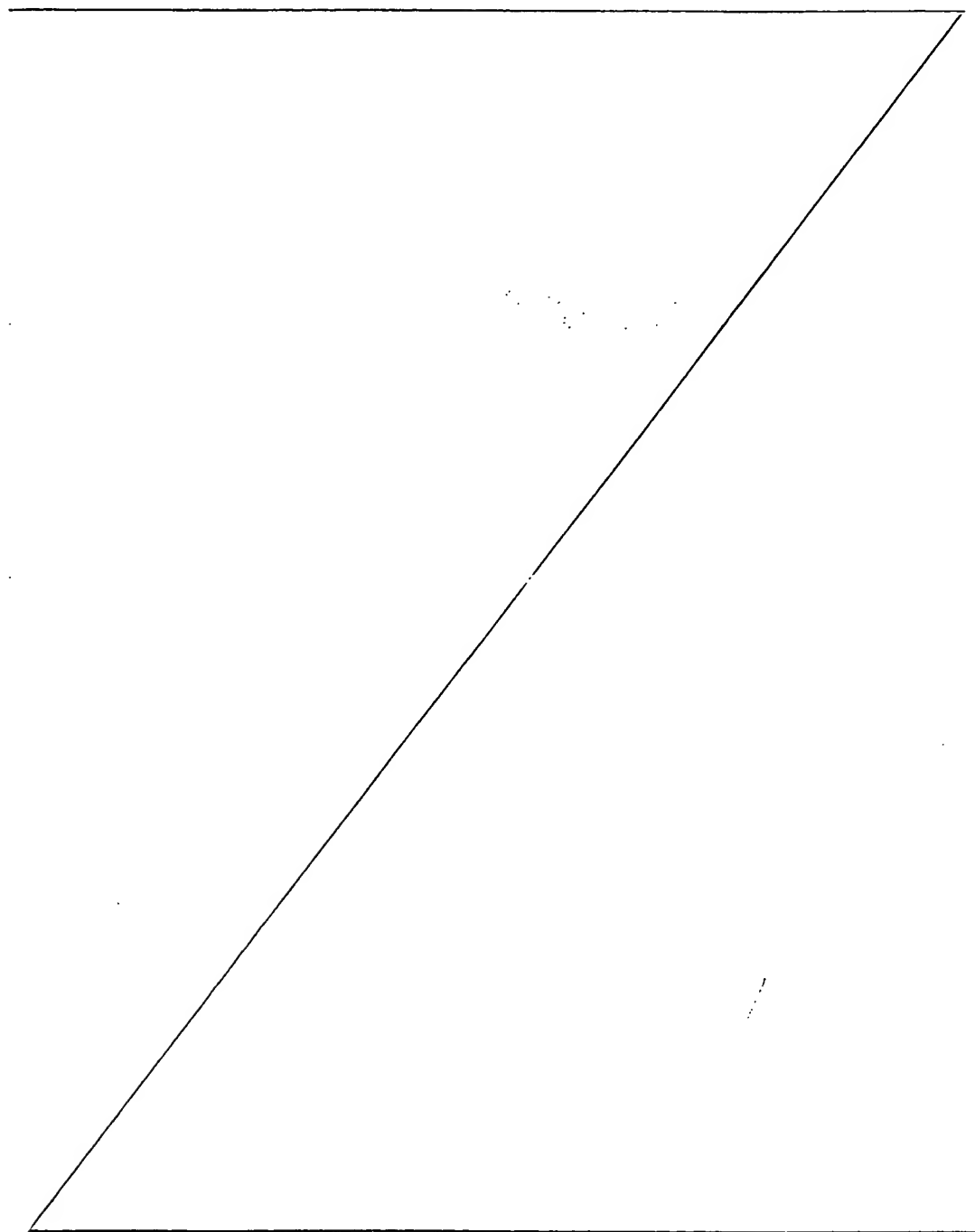
La co-produzione di sottoprodotti è pari a 147,8 kg idrochinone / kg fenolo e 221,7 kg catecolo / ton fenolo.

Operando come descritto nell'esempio 3, tali sottoprodotti vengono sottoposto a idrogenazione ottenendo una conversione del catecolo e dell'idrochinone pari al 100%, con produzione di 8,08 g (85,9 mmol) corrispondente a una resa di trasformazione a fenolo pari al 97%.

931

La selettività globale del processo, calcolata come moli totali di fenolo prodotte/moli di benzene convertite x 100, risulta pari a 99%.

93



RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di fenolo comprendente le seguenti fasi:

- 1) la preparazione in continuo di fenolo mediante ossidazione diretta di benzene con acqua ossigenata operando con un rapporto H_2O_2 /benzene compreso tra il 10 e il 70%, in un sistema di reazione trifasico comprendente una prima fase liquida costituita dal benzene e da un solvente organico, una seconda fase liquida costituita da acqua, una fase solida costituita da un catalizzatore attivato base di titanio silicalite TS-1;
- 2) la separazione del fenolo e del benzene non reagito dalla miscela di reazione della sezione di ossidazione (1), mediante distillazione frazionata;
- 3) la separazione del solvente e dei sottoprodotti, costituiti da benzendioli, dalla miscela proveniente dalla coda della distillazione (2), mediante estrazione basica;
- 4) la trasformazione in fenolo dei sottoprodotti ottenuti nella sezione (3)



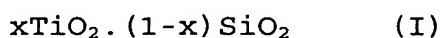
mediante idrodeossigenazione con idrogeno operando in continuo, in soluzione acquosa, a temperature comprese tra 250 e 500°C, a pressioni di 1-100 bar e in presenza di un catalizzatore a base di elementi del gruppo VIB o di loro miscele o del gruppo VIII della tavola periodica o di loro miscele.

g31

- 5) il riciclo del fenolo ottenuto nella sezione (4) nella sezione di distillazione (2).
2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'ossidazione diretta di benzene viene condotta in un sistema di reazione trifasico comprendente una quantità d'acqua compresa tra 5 e 50% in peso rispetto alla miscela di reazione.
3. Processo secondo la rivendicazione 2 in cui l'acqua è presente in quantità compresa tra 15 e 40%.
4. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'ossidazione diretta di benzene viene condotta in un sistema di reazione trifasico comprendente un solvente organico costituito da solfolano, in quantità comprese tra 20 e 80% in peso rispetto alla miscela di reazione.
5. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui il

solfolano è presente, in quantità comprese tra tra 40 e 70%.

6. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'ossidazione diretta di benzene con acqua ossigenata viene condotta in presenza di un catalizzatore a base di titanio silicalite TS-1 scelto tra tra quelli di formula generale (I):



dove: x è compreso tra 0,0001 e 0,04, preferibilmente tra 0,02 e 0,03, in quantità comprese tra il 2 ed il 60% in peso rispetto al benzene, attivato mediante un pretrattamento con ioni fluoro e acqua ossigenata.

7. Processo secondo la rivendicazione 6 in cui il catalizzatore è presente in quantità comprese tra il 5 ed il 40% in peso rispetto al benzene.
8. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l'ossidazione diretta viene condotta in presenza di quantità di benzene comprese tra il 10 e 80% in peso rispetto alla miscela di reazione.
9. Processo secondo la rivendicazione 8 in cui l'ossidazione diretta viene condotta in presenza di quantità di benzene comprese tra il 15 e 50% in peso rispetto alla miscela di reazione.

4/38

10. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui la reazione di ossidazione è condotta a temperature comprese tra 50° e 110°C.
11. Processo secondo la rivendicazione 10 in cui la reazione di ossidazione è condotta a temperature comprese tra 70° e 100°C.
12. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui i sottoprodotti costituiti da benzendioli che vengono trasformati in fenolo sono in soluzione acquosa alla concentrazione di 5-60% in peso.
13. Processo secondo la rivendicazione 12 in cui i benzendioli sono in soluzione acquosa alla concentrazione di 10-40% in peso.
14. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui l' idrodeossigenazione viene condotta con idrogeno operando con un rapporto molare rispetto ai benzendioli di 2-50.
15. Processo secondo la rivendicazione 14 in cui si opera con un rapporto molare rispetto ai benzendioli di 5-30.
16. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui l' idrodeossigenazione viene condotta in presenza di un catalizzatore a base di elementi del gruppo VIB e di un promotore scelto tra gli elementi appartenenti al gruppo VIII e il

gzh



438

fosforo.

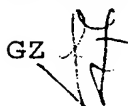
17. Processo secondo la rivendicazione 16, in cui il catalizzatore a base di elementi del gruppo VIB è scelto tra molibdeno e tungsteno e il promotore è scelto tra nichel, cobalto, ferro e rutenio.
18. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui l'idrodeossigenazione viene condotta in presenza di un catalizzatore a base di elementi del gruppo gruppo VIII scelti tra cobalto, palladio, nichel e platino e di un promotore scelto tra zinco, renio, selenio, stagno, germanio e piombo.
19. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui l'idrodeossigenazione viene condotta in presenza di un catalizzatore depositato su un supporto.
20. Processo secondo la rivendicazione 19, in cui il supporto è scelto tra allumina, silice, biossido di titanio, alluminosilicati cristallini o amorfi, spinelli cristallini con formula generale $F^{2+}R_2^{3+}O_4$, in cui F^{2+} è scelto Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, ed R^{3+} è scelto tra Al, Fe, Cr o loro miscele.
21. Processo secondo la rivendicazione 16 e 19, in cui l'idrodeossigenazione viene condotta in

presenza di un catalizzatore a base di un elemento del gruppo VIB depositato su un supporto a concentrazione compresa tra 1 e 50% in peso e di un promotore a concentrazione compresa tra 0,1 e 100% atomico rispetto all'elemento del gruppo VIB.

22. Processo secondo la rivendicazione 18 e 19, in cui l'idrodeossigenazione viene condotta in presenza di un catalizzatore a base di un elemento del gruppo VIII depositato su un supporto a concentrazione compresa tra 0,05 e 20% in peso e di un promotore a concentrazione compresa tra 0,5 e 200% atomico rispetto all'elemento del gruppo VIII.

Milano, 28 NOV. 2002

GZ



Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

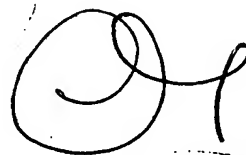
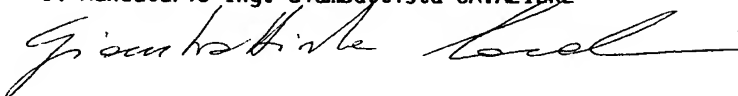
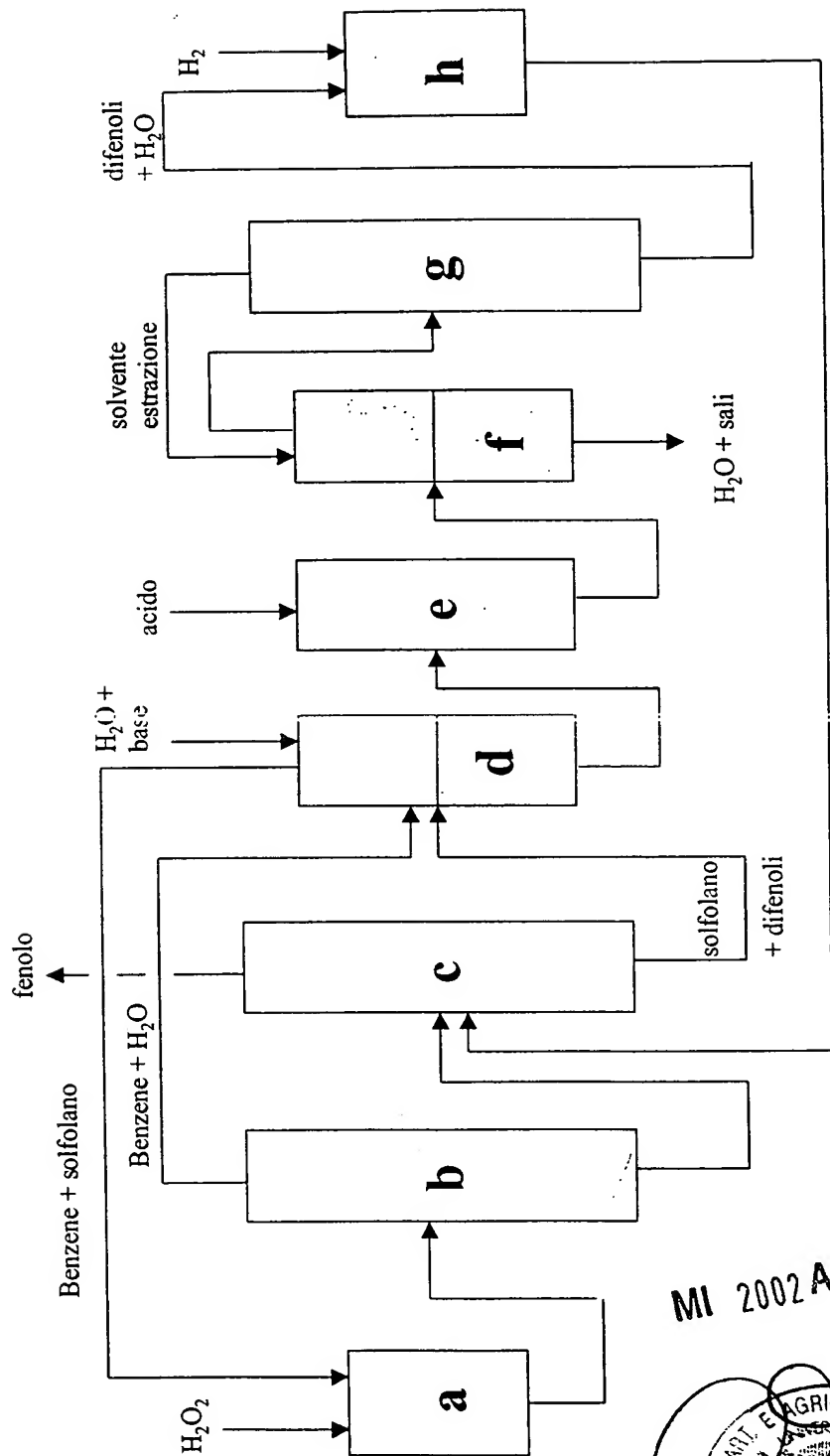
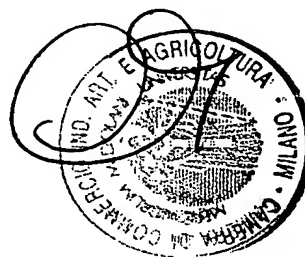


FIGURA 1



MI 2002A 002522



Giuseppe B. B. B.